

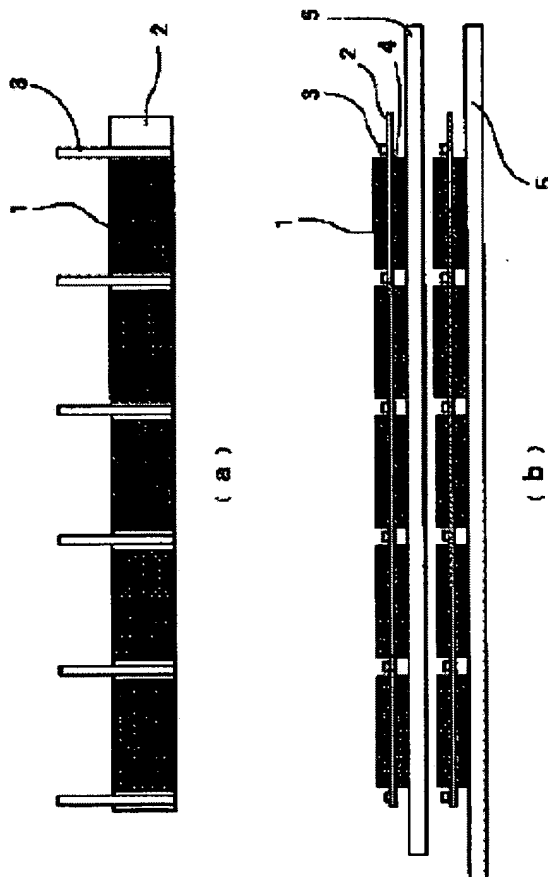
ELECTRIC DOUBLE-LAYERED CAPACITOR

Patent number: JP2002270470
Publication date: 2002-09-20
Inventor: TAJIRI HIROYUKI; SATAKE HISASHI; YADA SHIZUKUNI
Applicant: OSAKA GAS CO LTD
Classification:
- international: **H01G9/016; H01G9/02; H01G9/058; H01G9/008; H01G9/02; H01G9/058;** (IPC1-7): H01G9/016; H01G9/02; H01G9/058
- european:
Application number: JP20010066483 20010309
Priority number(s): JP20010066483 20010309

Report a data error here

Abstract of JP2002270470

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electric double-layered capacitor which has large capacitance, low internal resistance, and high output. **SOLUTION:** The electric double-layered capacitor is equipped with a plus electrode and a minus electrode as two electrode bodies each having an electrode layer formed of a mixture of activated carbon, a binder, and a conductive material on at least one surface of an aluminum foil current collector and a separator arranged between the plus electrode and minus electrode and also has the plus and minus electrodes and separator impregnated with an electrolytic solution. Here, the aluminum foil current collector is 10 to 50 μm thick, the electrode layer is 80 to 500 μm , and the separator is 25 to 100 μm ; and a conductive layer of 0.2 to 20 μm in thickness is formed between the electrode layer and aluminum foil current collector.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 G	9/016	H 0 1 G	9/00
	9/058		3 0 1 F
	9/02		3 0 1 A
			3 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

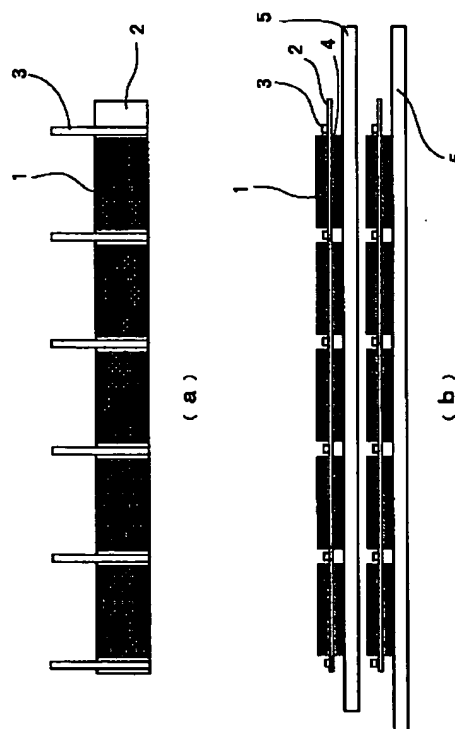
(21) 出願番号	特願2001-66483(P2001-66483)	(71) 出願人	000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(22) 出願日	平成13年3月9日 (2001.3.9)	(72) 発明者	田尻 博幸 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
		(72) 発明者	佐竹 久史 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 株式会社関西新技術研究所内
		(72) 発明者	矢田 静邦 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 株式会社関西新技術研究所内
		(74) 代理人	100065215 弁理士 三枝 英二 (外 8 名)

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 高容量で内部抵抗の低い高出力の電気二重層キャパシタを提供すること。

【解決手段】 アルミニウム箔集電体の少なくとも片面に、活性炭、バインダー及び導電材の混合物からなる電極層が形成されてなる二個の電極体である正極及び負極、並びに該正極と該負極との間に配置されたセパレータを備え、且つ、該正極、負極及びセパレータに電解液を含浸させてなる電気二重層キャパシタにおいて、前記アルミニウム箔集電体の厚さが10～50 μ mであり、前記電極層の厚さが80～500 μ mであり、前記セパレータの厚さが25～100 μ mであり、且つ前記電極層と前記アルミニウム箔集電体の間に厚さ0.2～20 μ mの導電層を有することを特徴とする電気二重層キャパシタ。



【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミニウム箔集電体の少なくとも片面に、活性炭、バインダー及び導電材の混合物からなる電極層が形成されてなる二個の電極体である正極及び負極、並びに該正極と該負極との間に配置されたセパレーターを備え、且つ、該正極、負極及びセパレーターに電解液を含浸させてなる電気二重層キャパシタにおいて、前記アルミニウム箔集電体の厚さが $10\sim 50\mu\text{m}$ であり、前記電極層の厚さが $80\sim 500\mu\text{m}$ であり、前記セパレーターの厚さが $25\sim 100\mu\text{m}$ であり、且つ前記電極層と前記アルミニウム箔集電体の間に厚さ $0.2\sim 20\mu\text{m}$ の導電層を有することを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】前記導電層が、導電材として黒鉛粉末及びバインダーとしてポリアミドイミド樹脂を含有する導電性塗料からなる請求項1に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項3】前記活性炭が、BET法による比表面積が $1300\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $2200\text{m}^2/\text{g}$ 以下、粉体充填密度が $0.45\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、且つ平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下のものである請求項1又は2に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項4】前記活性炭が、体積基準の累積分布の90%粒子径が $6\mu\text{m}$ 以上 $22\mu\text{m}$ 以下、且つ体積基準の累積分布の10%粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下のものである請求項1～3のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項5】前記セパレーターが、再生セルローズ繊維を叩解してなる繊維を10重量%以上含んで抄造される紙であって、その厚みが $25\sim 100\mu\text{m}$ 、その嵩密度が $0.40\sim 0.60\text{g}/\text{cm}^3$ 、且つその引張り強さが $2.0\text{kg}/15\text{mm}$ 以上である請求項1～4のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項6】前記電解液が、非水系電解液である請求項1～5のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項7】充電電圧が 1.8V 以上 3.3V 以下である請求項1～6のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極と負極との間にセパレーターを配置し、電解液を含浸させてなる電気二重層キャパシタに関し、特に高容量、低内部抵抗用途に適する電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシタは、分極性電極と電解液との界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積することを原理としており、電池に比して、より大電流で急速充放電ができることからエネルギー分野への応用が近年活発に検討されている。

【0003】かかる電気二重層キャパシタにおいて、大容量の充放電を可能にするために、内部抵抗（放電時のIRドロップから計算した値）の低減や、高容量化の試みが、種々なされている。

【0004】例えば、特開平7-335502号公報には、電極にグラファイト状積層構造を有する活性炭を用いることにより、内部抵抗を低減させることが記載されているが、活性炭のみの検討しかなされていない。

【0005】特開平10-41199号公報には、平均粒径が $30\mu\text{m}$ 以下で比表面積が $1500\text{m}^2/\text{g}\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ の炭素材料を使用すると、電気二重層キャパシタの容量が大きく、かつ、内部抵抗が低くなることが記載されているが、電極の体積当たりの容量については具体的に記載されていない。

【0006】特開平9-275041号公報には、活性炭、比表面積が $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上のカーボンブラック、及びバインダーからなる電極を用いた高容量、高出力、及び高エネルギー密度の電気二重層キャパシタが開示されている。該実施例においては、比表面積が $2200\text{m}^2/\text{g}$ で平均粒径が $5\mu\text{m}$ の活性炭、比表面積が $1500\text{m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック、及びポリテトラフルオロエチレンからなる電極を用いて、 2.84F の容量を有する電気二重層キャパシタが得られているが、電極の体積当たりの容量は、約 $19.3\text{F}/\text{cm}^3$ であり、充分な電極の体積当たりの容量が得られていない。

【0007】特開平10-70049号公報には、比表面積が $1500\text{m}^2/\text{g}\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ で充填密度が $0.2\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$ の活性炭を電極に用いた高容量の電気二重層キャパシタが開示され、 0.60F の容量を有する電気二重層キャパシタが得られているが、電極の体積当たりの容量は、約 $18.8\text{F}/\text{cm}^3$ であり、充分な電極の体積当たりの容量が得られていない。

【0008】特開平9-63907号公報には、比表面積が $1000\text{m}^2/\text{g}\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ で平均粒径が $6\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の椰子殻活性炭を電極に用いると共に、非水系電解液を用いた高容量の電気二重層キャパシタが開示されているが、電極の体積当たりの容量は、 $15.0\text{F}/\text{cm}^3$ であり、充分な電極の体積当たりの容量が得られていない。

【0009】特開平9-320906号公報には、黒鉛構造部分と乱層構造部分とを有する活性炭を電極に用いた電気二重層キャパシタが開示されている。該実施例においては、該活性炭を粉碎後に 300 メッシュ（約 $50\mu\text{m}$ ）の篩で分級した粉末を用いた電気二重層キャパシタにおいて、 $20\text{F}/\text{cm}^3$ を越える容量が得られている。しかしながら、重量当たりの容量が最大で $37.8\text{F}/\text{g}$ であり、電極密度が $0.793\text{g}/\text{cm}^3$ と高すぎるため、充分な保液が得られず、キャパシタの特質である高出力及び高信頼性に関して不満足な点を残している。

る。

【0010】特開平8-148388号公報にも、電極密度が 0.9 g/cm^3 で電極の体積当たりの容量が 26.7 F/cm^3 の電気二重層キャパシタが得られているが、上記と同様の理由で好ましくない。

【0011】特開平4-26304号公報には、比表面積が $2000\text{ m}^2/\text{g}$ で平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ の活性炭を電極に用いると共に、非水系電解液を電解液に用いた電気二重層キャパシタが開示されているが、電極の体積当たりの容量については具体的に記載されていない。

【0012】特開平1-102914号公報には、比表面積が $1100\text{ m}^2/\text{g}\sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ で平均粒径が $1.5\text{ }\mu\text{m}\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ の活性炭を電極に用いると共に、硫酸を電解液に用いた電気二重層キャパシタが開示されているが、電解液に硫酸を用いているため、基本セルの耐圧が低く、例えば、 5.5 V 時で 1.8 F/cm^3 、 2.75 V 時で 7.4 F/cm^3 であり、充分な電極の体積当たりの容量も得られていない。

【0013】特開昭63-244839号公報には、比表面積が $2000\text{ m}^2/\text{g}$ で粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ の活性炭、比表面積が $1500\text{ m}^2/\text{g}$ で粒子径が $16\text{ }\mu\text{m}$ のカーボンプラック、及びポリテトラフルオロエチレンからなる電極を用いた容量 1.9 F の電気二重層キャパシタが開示されているが、電極の体積当たりの容量は、約 14 F/cm^3 であり、充分な電極の体積当たりの容量は得られていない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高容量で内部抵抗の低い高出力の電気二重層キャパシタを提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意研究した結果、電気二重層キャパシタにおいて、活性炭を用いた電極層とアルミニウム箔集電体の間に導電層を設け、且つ電極層、集電体、導電層及びセパレーターのそれぞれの厚さを特定範囲とすることによって、高容量で内部抵抗の低い高出力の電気二重層キャパシタが得られることを見出した。

【0016】また、活性炭として特定の物性のものを組み合わせること、セパレーターとして特定の材質、物性のものを組み合わせることによって、更に、高容量で内部抵抗の低い高出力の電気二重層キャパシタが得られることを見出した。

【0017】本発明は、これらの新たな知見に基づいて、完成されたものである。

【0018】即ち、本発明は、以下に示す、電気二重層キャパシタを提供するものである。

【0019】1. アルミニウム箔集電体の少なくとも片面に、活性炭、バインダー及び導電材の混合物からなる電極層が形成されてなる二個の電極体である正極及び負

極、並びに該正極と該負極との間に配置されたセパレーターを備え、且つ、該正極、負極及びセパレーターに電解液を含浸させてなる電気二重層キャパシタにおいて、前記アルミニウム箔集電体の厚さが $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であり、前記電極層の厚さが $80\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ であり、前記セパレーターの厚さが $25\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であり、且つ前記電極層と前記アルミニウム箔集電体の間に厚さ $0.2\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の導電層を有することを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【0020】2. 前記導電層が、導電材として黒鉛粉末及びバインダーとしてポリアミドイミド樹脂を含有する導電性塗料からなる上記項1に記載の電気二重層キャパシタ。

【0021】3. 前記活性炭が、BET法による比表面積が $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、粉体充填密度が 0.45 g/cm^3 以上 0.70 g/cm^3 以下、且つ平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものである上記項1又は2に記載の電気二重層キャパシタ。

【0022】4. 前記活性炭が、体積基準の累積分布の90%粒子径が $6\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $22\text{ }\mu\text{m}$ 以下、且つ体積基準の累積分布の10%粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものである上記項1～3のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【0023】5. 前記セパレーターが、再生セルロース繊維を叩解してなる繊維を10重量%以上含んで抄造される紙であって、その厚みが $25\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、その嵩密度が $0.40\sim 0.60\text{ g/cm}^3$ 、且つその引張り強さが 2.0 kg/15mm 以上である上記項1～4のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【0024】6. 前記電解液が、非水系電解液である上記項1～5のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【0025】7. 充電電圧が 1.8 V 以上 3.3 V 以下である上記項1～6のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態の電気二重層キャパシタについて図面を参照しながら説明する。図1は本発明の一実施形態の円筒型電気二重層キャパシタ構成を示す概略図であり、図2は図1に示す電極巻回ユニットの斜視図であり、図3の(a)は図2に示す電極巻回ユニットを構成する電極の平面図であり、図3の(b)は該電極巻回ユニットを展開した状態を示す側面図である。

【0027】図1に示すように、円筒型電気二重層キャパシタは、電極巻回ユニット20、絶縁ガスカート21、キャップ22、破裂板23、外装缶24を備える。図3の(a)に示すように、アルミニウム箔集電体2の両面に電極層1が形成されるとともに片面に電流を外部に取り出すためのタブ3が電気的に接続されて電極体が作成され、図3の(b)に示すように、該集電体と電極

層との間に導電層4が設けられており、一対の電極体がセパレーター5を介して積層され、図2に示すように、該積層体が巻回されて電極巻回ユニット20が作製される。ここで、図2の(b)における一対の電極体の内、通常、やや長いセパレーター5が接触している電極体を正極とし、他の電極体を負極とする。作製された電極巻回ユニット20は、セパレーター5及び電極層1に電解液が含浸された後、外装缶24に収納され、各電極のタブ3の一方が溶接等により安全弁として機能する破裂板23（又はキャップと一体にされた破裂板）に接続され、他方のタブ3が溶接等により外装缶24の底部に電気的に接続される。なお、電極巻回ユニット20は、外装缶24に収納し、タブ3を溶接した後、電解液を注液して含浸させてもよい。

【0028】上記外装缶24としては、例えば、アルミニウム、ステンレス、ニッケル等の材質の金属ケース、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の材質のプラスチックケース等を好適に使用できる。

【0029】本発明の電気二重層キャパシタの形状としては、円筒型に特に限定されるものではなく、フィルム型、コイン型、箱形等種々の形状とすることができる。

【0030】本発明の電気二重層キャパシタの特徴である高容量、低内部抵抗である特性を実現するためには、電極層1（両面電極の場合は両側の電極層合計）の厚さは、 $80\sim500\mu\text{m}$ であることが必要である。 $80\mu\text{m}$ 未満では電極体全体に占める電極層割合が小さいため、高容量の電気二重層キャパシタが得られない。一方、 $500\mu\text{m}$ を超えると電極層内の抵抗のため内部抵抗が高くなる。電極層の厚さは、好ましくは $100\sim400\mu\text{m}$ であり、特に 10Wh/l 程度の高エネルギー密度を得るためには $120\sim300\mu\text{m}$ であることが必要である。

【0031】また、アルミニウム箔集電体2の厚さは $10\sim50\mu\text{m}$ であることが必要である。 $10\mu\text{m}$ 未満であると電極体製造時にアルミニウム箔集電体の強度不足による電極の破損などが生じやすい。一方、 $50\mu\text{m}$ を超えると電極体全体に占めるアルミニウム箔集電体の割合が大きくなるため高容量の電気二重層キャパシタは得られない。集電体の厚さは、好ましくは $20\sim30\mu\text{m}$ である。

【0032】セパレーター5の厚さは $25\sim100\mu\text{m}$ であることが必要である。 $25\mu\text{m}$ 未満であると自己放電特性が悪くなる。一方、 $100\mu\text{m}$ を超えると高容量の電気二重層キャパシタが得られない。

【0033】また、電極体である電極層1とアルミニウム箔集電体2との間に設ける導電層4の厚さは、 $0.2\sim20\mu\text{m}$ であることが必要である。 $0.2\mu\text{m}$ 未満では電極体とアルミニウム箔集電体の密着が不十分であり、一方 $20\mu\text{m}$ を超えると電極体に占める導電層割合

が増えるため高容量の電気二重層キャパシタを得ることができない。導電層の厚さは、好ましくは $0.5\sim10\mu\text{m}$ である。

【0034】本発明のキャパシタにおいては、電極層1の厚さを上記のような最適な厚さにすること、アルミニウム箔集電体2の厚さを上記のような最適な厚さにすること、セパレーター5の厚さを上記のような最適な厚さにすること、導電層4を設け、上記の最適な厚さにすることにより、比較的容易に電気二重層キャパシタの高容量化及び内部抵抗の低減を達成することができる。

【0035】さらに、本発明のキャパシタにおいては、導電層4として特定のものをを用いること、電極層1で用いる活性炭として特定のものをを用いること、セパレーター5として特定のものをを用いること等により、更に容易に、電気二重層キャパシタの高容量化及び内部抵抗の低減を達成することができる。

【0036】図3の(b)に示されるように、厚さ $0.5\sim20\mu\text{m}$ 程度の導電層4は、アルミニウム箔集電体2の表面に、あらかじめ設けられる。導電層としては、黒鉛粉末、カーボンブラック、金属粉等の導電材と、ポリアミドイミド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のバインダーとを含む導電性塗料であるのが好ましい。特に、電気抵抗の小さい炭素系導電性塗料、例えば、導電材として黒鉛粉末及びバインダーとしてポリアミドイミド樹脂を含有する導電性塗料であるのが、より好ましい。バインダーの含有量は、特に限定されず、適宜決定される。本発明キャパシタにおいては、この導電層を設けたことにより、電極層1と集電体2の間の接触抵抗を効果的に低減できる。

【0037】図3の(b)に示されるように、電極層1は、集電体2の表面に設けられた導電層4上に形成され、活性炭、バインダー及び導電材の混合物を成形したものであり、必要に応じて成形助剤等を添加してもよい。電極層1の成形法としては、ロール成形、プレス成形、上記混合物を溶媒に分散させたスラリーを導電層4上に塗布する塗布法等の、電池用電極又は電気二重層キャパシタ電極に対して提案されている種々の方法を用いることができる。なお、導電材を電極層1中に含ませる場合、導電材としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等の炭素質物質、金属粉等を用いることができる。

【0038】電極層1に含まれる活性炭のBET法による比表面積は、 $1300\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $2200\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、好ましくは $1400\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が $1300\text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合、充填密度は向上するが、重量当たりの容量が低下したり、又は保液量が低下して、十分な出力特性が得られないので好ましくない。一方、比表面積が $2200\text{m}^2/\text{g}$ を越える場合、充填密度が低下して十分な容量が得られないので好ましくない。

【0039】また、活性炭の充填性は、粒子の形状、粒度分布、表面状態等に依存する。この充填性を評価する方法として、タップ密度又は粉体充填密度等が挙げられる。本発明者は、このうち粉体充填密度が電極密度と高い相関があることを見いだした。すなわち、電極層1に含まれる活性炭の粉体充填密度は、 0.45 g/cm^3 以上 0.70 g/cm^3 以下であり、好ましくは 0.45 g/cm^3 以上 0.65 g/cm^3 以下である。粉体充填密度が 0.45 g/cm^3 未満の場合、電極密度が低下し、十分な容量が得られないので好ましくない。一方、粉体充填密度が 0.70 g/cm^3 を越える場合、粉体充填密度は向上するが、重量当たりの容量が低下したり、又は保液量が低下して、十分な出力特性が得られないので好ましくない。

【0040】また、電極層1に含まれる活性炭の平均粒子径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合、粉体の二次凝集などが激しくなり、電極成形時に問題が生じるので好ましくない。一方、平均粒子径が $7\text{ }\mu\text{m}$ を越える場合、電極密度が低下して十分な容量が得られないので好ましくない。さらに、上記の平均粒子径の条件に加え、活性炭の体積基準累積分布の90%粒子径が $6\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $22\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、体積基準の累積分布の10%粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、活性炭体積基準の累積分布の90%粒子径が $6\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、体積基準の累積分布の10%粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。この場合、活性炭の粒子径が比較的幅広い分布を有し、また、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の微粉及び $22\text{ }\mu\text{m}$ を越える大粒子が少ない活性炭により、より高い体積当たりの容量を実現することができる。

【0041】前記の各条件を満たす活性炭は、通常、単位重量当たりの容量が約 40 F/g 以上であり、又これを用いて得られる電極の単位体積当たりの容量が約 20 F/cm^3 以上であるという、十分に高い容量を有している。

【0042】電極層1に含まれる活性炭の製造方法は、特に限定されず、一般的な製造法として、例えば、真田雄三ら著「新版 活性炭 基礎と応用」に記載されている方法を用いることができる。従って、本実施の形態の電気二重層キャパシタは、活性炭が上記の条件を満たすように加工する以外は、一般的な電気二重層キャパシタの製造方法を用いることができるので、容易に製造することができる。また、一般に、活性炭は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粉体又は繊維等の形態に製造されるため、ボールミル、ジェットミル等の粉碎装置及び分級装置を用いて上記条件を満たす活性炭を得ることが簡便で好ましいが、原料、賦活法、一次的に合成される活性炭の形状等を調整することにより上記の条件を満たす活性炭を得てもよ

い。

【0043】電極層1に用いられるバインダーとしては、公知のものが使用可能であるが、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、SBRゴム、アクリル樹脂等が挙げられ、これらのうちの一種又は複数種を用いることができる。バインダーの添加量は、特に限定されず、活性炭の粒度、粒度分布、粒子形状、目的とする電極密度等により適宜決定されるが、活性炭に対し3重量%~20重量%が一般的である。

【0044】電極層1は、図3に示すように、導電層4を介して、集電体2の両面に形成されているが、この例に特に限定されず、集電体2の片面に形成してもよい。集電体としては、アルミニウム箔を用いることにより、正、負両極に用いることができ、高電気伝導度であり、しかも軽量、安価である等の種々の利点が得られる。

【0045】タブ3の材質としては、集電体と同様のアルミニウムを好適に使用できるが、これ以外に、ステンレス、ニッケル等を用いることができ、材質決定にはタブ上での電解液の分解や集電体の溶出が少なくなるように適宜決定される。タブ3は、必要に応じて1枚の電極あたり、複数本設けることができる。これは、特に、図2に示すような巻回構造の大型円筒型キャパシタにおいて、電極長が長く、集電体抵抗が比較的大きくなる場合、有効であり、集電体の厚み、長さ及び幅等を考慮して、タブ3の本数を決定することができる。タブ3の間隔は小さいほど望ましく、電極幅程度まで縮めることができ、そのとき、タブ3の本数は十数本になってもよい。タブ3の本数が多いと、集電体と破裂板23若しくは外装缶24と間の接触抵抗を小さくすることができる。しかし、タブ3が多すぎると電極巻回ユニットからタブ3を破裂板23若しくは外装缶24に接合するときの作業性が悪くなる。

【0046】電極を形成する活性炭、バインダー及び導電材の混合物である、活性炭分散溶液の具体的製造法の一例として、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデンを使用し、集電体としてアルミニウム箔を使用する場合の製造方法を以下に説明する。いうまでもなく、本発明の電極の製造方法は、この製造方法に限定されるものではない。

【0047】まず、N-メチルピロリドンに活性炭及びカーボンブラック等の導電材を均一に分散させて、スラリーを調製する。この際、必要に応じて、ポリビニルピロリドンなどの成形助剤などを添加することも可能である。次いで、得られたスラリーにN-メチルピロリドンで溶解したポリフッ化ビニリデンを均一に分散させて、スラリーを調製する。

【0048】こうして得たスラリーをコーターを用いて、導電層4上に塗布し、乾燥して、電極層1を、アル

ミニウム箔集電体上に、導電層4を介して形成させる。両面電極を得るためには、片面塗布後、再度、裏面に塗布、乾燥する、あるいは、両面同時に塗布、乾燥を行う。次に、得られた電極体を、必要に応じてプレスして、厚さ $50\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ 程度の電極を得ることができる。タブ3は、例えば、集電体に集電体幅と同程度若しくは3倍程度の距離で集電体長さ方向に溶接することにより、破裂板との接触抵抗を低減することができる。

【0049】セパレーター5としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系の微孔膜又は不織布、一般に電解コンデンサ紙と呼ばれるパルプを主原料とする多孔質膜等の公知のものをを用いることができる。

【0050】また、本発明の電気二重層キャパシタの特徴である高容量化等を実現するためには、セパレーター5として、再生セルロース繊維を叩解してなる繊維を10重量%以上含んで抄造される紙であって、その厚みが $25\sim 100\mu\text{m}$ 、その嵩密度が $0.40\sim 0.60\text{g}/\text{cm}^3$ 、且つその引張り強さが $2.0\text{kg}/15\text{mm}$ 以上である電気セパレーターを使用することが好ましい。

【0051】再生セルロース繊維を叩解してなる繊維を、繊維重量に対して10重量%以上含む抄造紙自体は、公知であり、市販品もあるが、本発明者は、このような抄造紙であって、その厚み、嵩密度及び引張り強さが特定のものを、電気二重層キャパシタのセパレーターとして使用することによって、高容量化等が実現できることを見出したものである。

【0052】電解液、特に非水系電解液を使用する本発明の電気二重層キャパシタにおいて、図3(b)のセパレーター5で使用するセパレーター原料としては、耐熱性、イオン透過性等の観点から、叩解可能な再生セルロース繊維を叩解して使用する。叩解には、例えば、高重合度の再生セルロース繊維や溶剤紡糸レーヨン等の通常の抄紙工程に設置される叩解機を用いることができる。叩解可能な再生セルロース繊維は、叩解処理することにより均一にフィブリル化され、かつ柔軟性が増加する。したがって、この繊維を10重量%以上含んで抄造された紙からなるセパレーターは引張り強度に優れている。再生セルロース繊維を叩解してなる繊維が10重量%未満であると、セパレーターの抵抗が高くなり、又セパレーターの強度が低下する。また、叩解処理されてフィブリル化された繊維はフィブリルの断面がほぼ真円状で、この繊維を10重量%以上含んで抄造された紙からなるセパレーターはイオンの流れを阻害することなく、低抵抗で微細ショートが少ないという両特性を改善することができる。

【0053】また、この繊維を用いたセパレーターは、その厚みが $25\sim 100\mu\text{m}$ で、嵩密度が $0.40\sim 0.60\text{g}/\text{cm}^3$ で、かつ引張り強さが $2.0\text{kg}/$

15mm 以上であることが必要である。厚みが $25\mu\text{m}$ 未満では電極間を十分に絶縁できない場合があり、一方 $100\mu\text{m}$ を超えると電気二重層キャパシタの容量密度を高くできない。厚みは、好ましくは $40\sim 90\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $60\sim 90\mu\text{m}$ である。また、嵩密度が $0.40\text{g}/\text{cm}^3$ 未満であるとセパレーターの強度が小さくなり、十分な自己放電特性が得られない。一方、嵩密度が $0.60\text{g}/\text{cm}^3$ を超えるとイオン透過性が不十分になり抵抗が高くなりやすい。嵩密度は、好ましくは $0.43\text{g}\sim 0.55\text{g}/\text{cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.45\sim 0.55\text{g}/\text{cm}^3$ がよい。引張り強さが $2.0\text{kg}/15\text{mm}$ 未満であると電極巻回時にタブの個所よりセパレーターが損傷しやすい。引張り強さは、好ましくは $2.5\text{kg}/15\text{mm}$ 以上、さらに好ましくは $3.0\text{kg}/15\text{mm}$ 以上がよい。引張り強さの上限は、特に限定されないが、通常、 $15\text{kg}/15\text{mm}$ 程度である。

【0054】電極層1及びセパレーター5に用いられる電解液としては、特に限定されないが、非水系電解液を用いることが好ましく、単セル当たりの電圧が高い有機電解液を用いることがより好ましい。有機電解液は非プロトン性の有機溶媒に電解質を $0.5\text{mol}/\text{l}\sim 3.0\text{mol}/\text{l}$ に溶解したものが好ましく、有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル等の公知のものが使用でき、これらのうちの一種又は複数種を混合して使用してもよい。また、電解質としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェート等の公知のものが使用でき、これらのうちの一種又は複数種を混合して使用してもよい。

【0055】上記のように構成された電気二重層キャパシタの充電電圧は、上記有機電解液を用いた場合、 1.8V 以上 3.3V 以下に設定することが好ましい。充電電圧は、電気二重層キャパシタに用いる活性炭種、電解液、使用温度、目的とする寿命により適宜決定されるが、 1.8V 未満の場合、利用可能な容量が減少するので好ましくなく、 3.3V を越える場合、電解液の分解が激しくなるので好ましくない。

【0056】かくして得られた電気二重層キャパシタは高容量であり、低内部抵抗が必要とされている分野に好適である。

【0057】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより一層具体的に説明する。

【0058】実施例1

活性炭として、関西熱化学株式会社製の活性炭「MSC-20」をボールミルで30時間粉碎して得た活性炭粉

末を用いた。該活性炭の比表面積、粉体充填密度及び粒度分布を下記方法で測定した。

【0059】A：比表面積

ユアサイオニクス社製比表面積測定装置「NOVA 1200」を用いて、サンプル量10mgにて、BET法により比表面積を測定した。

【0060】B：粉体充填密度

図4に示すように、下方に下蓋12を固定した内径5mmのガラス管11内に活性炭100mgを入れ、上蓋13により70kg/cm²の圧力で粉体を圧縮した状態で、活性炭の縦方向の長さL(cm)を用いて、粉体充填密度 ρ を式 $\rho = 0.1 / (0.25 \times 0.25 \times 3.14 \times L)$ により、求めた。

【0061】C：粒度分布

島津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置(SALD)を用いて測定した。活性炭粉末は、市販の中性洗剤を少量添加した水中で超音波分散した後、測定し、平均粒子径、体積基準の累積分布の10%粒子径及び90%粒子径を得た。

【0062】上記方法に従って、各項目を測定したところ、該活性炭粉末の比表面積は1580m²/g、粉体充填密度は0.61g/cm³、粒度分布については、10%粒子径が0.7 μ m、平均粒子径が3.0 μ m、90%粒子径が9.0 μ mであった。

【0063】該活性炭粉末を活物質として用い、導電材としてカーボンブラックを用い、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(商品名：「KF#9130」、呉羽化学工業(株)製)をN-メチルピロリドンに溶解した溶液を用い、活性炭分散溶液を作製した。なお、このときの配合比は活性炭：カーボンブラック：ポリフッ化ビニリデン=100：7：15(重量部)とした。

【0064】活性炭分散溶液の作製は、次のように行った。まず、カーボンブラックをN-メチルピロリドンに攪拌機を用いて十分に分散させた。その後、同様に、活性炭をN-メチルピロリドンに攪拌機を用いて十分に分散させた後、最後にバインダーであるポリフッ化ビニリデン溶液を投入し、攪拌機で十分に分散させ、活性炭分散溶液を得た。

【0065】次に、厚さ20 μ mのアルミニウム箔集電体の両面に、導電材である黒鉛粉末とバインダーであるポリアミドイミド樹脂とを含有する導電性塗料(日本アチソン(株)製、商品名「JEF-515」)を用いて、片側厚さ各3 μ mの導電層を形成した。この導電層を形成したアルミニウム箔集電体にコーターを用いて上記活性炭分散溶液を塗布した後、乾燥することにより、アルミニウム箔の両面に導電層4を介して電極層1を形成した。次に、ロールプレスを用いてプレスし、両側の合計で厚さ260 μ mの両面塗工電極を作製した。

【0066】次に、得られた電極の電極塗布部を1cm幅で10箇所はがし、図3に示すようにアルミニウム製

タブ3(幅10mm、厚さ0.1mm)を電極幅の2倍の距離でスポット溶接した。上記のようにして得られた2枚の電極を乾燥後、ドライルーム中で、セパレーター5を介して、図2に示すように巻回し、電極巻回ユニットを作成した。このセパレーター5は、原料として叩解可能な再生セルロース繊維を叩解してなる繊維を少なくとも10重量%使用した抄造紙であり、乾燥後の厚さ80 μ m、嵩密度0.48g/cm³、かつ引張り強さが3.5kg/15mmのものを用いた。

【0067】次に、図1に示すように、両極のタブ3を束ねて、アルミニウム製破裂板23とアルミニウム製ケース24の底部とに溶接した後、電解液を注液した。電解液としては水分量20ppm以下の1M-(C₂H₅)₄NBF₄-プロピレンカーボネート溶液(富山薬品製)を用いた。この電気二重層キャパシタの寸法は直径35mm、高さ102mm(98.1cm³)である。

【0068】得られた電気二重層キャパシタの最大電流を5Aに規制し、2.5Vで30分間充電した後、1Aの電流で、キャパシタ電圧が0Vになるまで放電した。このサイクルを繰り返し、5サイクル目の2.0V～1.5V間の放電カーブの傾きから求めた容量は960Fであり、該容量と二つの電極に含まれる活性炭の全重量とから求めた活性炭の重量当たりの容量は、41F/gであり、該容量と二つの電極の全体積とから求めた電極の体積当たりの容量は、23F/cm³であった。また、放電初期のIRドロップから計算した内部抵抗は、5.5m Ω であった。

【0069】実施例2

活性炭として、関西熱化学株式会社製活性炭「MSC-25」をボールミルで60時間粉碎して得た活性炭粉末を用いた以外、実施例1と同様の方法で各項目を測定したところ、該活性炭粉末の比表面積は1873m²/g、粉体充填密度は0.49g/cm³、粒度分布については、10%粒子径が0.8 μ m、平均粒子径が2.4 μ m、90%粒子径が7.0 μ mであった。

【0070】次に、該活性炭粉末を活物質として用い、厚さ30 μ mのアルミニウム箔集電体を用い、又セパレーターとしては、原料として叩解可能な再生セルロース繊維を叩解してなる繊維を少なくとも10重量%使用した抄造紙であり、乾燥後の厚さ60 μ m、嵩密度0.60g/cm³、かつ引張り強さが3.0kg/15mmのものを用いて、実施例1と同様の方法で電気二重層キャパシタを組立てた。これにより、導電層の厚さが片側各0.5 μ mであり、電極層の厚さが両側の合計で300 μ mである両面塗工電極を得た。

【0071】実施例1と同様にして求めた容量は950Fであり、活性炭の重量当たりの容量は43F/gであり、電極の体積当たりの容量は23F/cm³であり、又放電初期のIRドロップから計算した内部抵抗は5.2m Ω であった。

【0072】比較例1

活性炭として、関西熱化学株式会社製活性炭「MSC-25」をそのまま用いた以外、実施例1と同様の方法で各項目を測定した。また、セパレーターとしては、実施例1で用いたものと同じものを用いた。

【0073】上記活性炭及びセパレーターを用いて、実施例1と同様の方法で電気二重層キャパシタを組立て、容量等を測定した。

【0074】比較例2

活性炭粉末及びセパレーターとして、それぞれ、実施例

2で用いたものと同じものを用いた。実施例2において、導電層を形成しない以外は、実施例2と同様の方法で電気二重層キャパシタを組立て、容量等を測定した。

【0075】表1に、実施例1～2及び比較例1～2で用いた活性炭の原料種、比表面積、粉体充填密度、平均粒子径、10%粒子径、90%粒子径及び単位重量当たり容量を示した。

【0076】

【表1】

表 1							
	活性炭原料種	比表面積 (m ² /g)	粉体充填密度 (g/cm ³)	平均粒子径 (μm)	10%粒子径 (μm)	90%粒子径 (μm)	単位重量当たり容量 (F/g)
実施例1	MSC20	1580	0.61	3.0	0.7	9.0	41
実施例2	MSC25	1873	0.49	2.4	0.8	7.0	43
比較例1	MSC25	1948	0.42	39.0	7.1	122.4	44
比較例2	MSC25	1873	0.49	2.4	0.7	9.0	41

【0077】また、表2に、実施例1～2及び比較例1～2で用いたセパレーターの厚み、高密度及び引張り強度、並びに電気二重層キャパシタの電極層厚さ、集電体厚さ、導電層厚さ、放電容量、内部抵抗及び電極単位

体積当たり容量を示した。

【0078】

【表2】

表 2									
	セパレーター			キャパシタ					
	厚さ (μm)	嵩密 度 (g / cm^3)	引張り 強度 (kg /15mm)	電極層 厚さ (μm)	集電体 厚さ (μm)	導電層 厚さ (μm)	放電 容量 (F)	内部 抵抗 ($\text{m}\Omega$)	電極単位体 積当りの容量 (F/ cm^3)
実施例 1	80	0.48	3.5	260	20	3.0	950	5.5	23
実施例 2	60	0.60	3.0	300	30	0.5	940	5.2	23
比較例 1	80	0.48	3.5	270	20	3.0	670	5.6	19
比較例 2	60	0.60	3.0	300	30	0	940	20.0	23

【0079】表1及び表2から、次の点が明らかである。

【0080】実施例1～2では、活物質である活性炭単位重量当たりの容量は高い値であった。また、キャパシタとしては、放電容量及び電極単位体積当たりの容量が共に高く、又内部抵抗が低い、優れた性能のものが得られた。

【0081】比較例1の場合は、活性炭の平均粒径が39μmと大きく、かつ、粉体充填密度が低いため、キャパシタの電極単位体積当たりの容量は実施例1に比べ低かった。また、比較例1では、キャパシタとしての放電容量も実施例1と比べ低かった。また、比較例2の場合は、導電層を有していないために、キャパシタの内部抵抗が大きかった。

【0082】

【発明の効果】以上から、明らかな通り、本発明によれば、活性炭を用いた電極層とアルミニウム箔集電体の間に導電層を設け、且つ電極層、集電体、導電層及びセパレーターのそれぞれの厚さを特定範囲とすることにより、高容量で、内部抵抗の低い高出力の電気二重層キャパシタが提供される。また、本発明によれば、好ましく

は、活性炭として特定の物性のものを組み合わせること、セパレーターとして特定の材質、物性のものを組み合わせることにより、更に、高容量で、内部抵抗の低い高出力の電気二重層キャパシタが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態の円筒型電気二重層キャパシタの構成を示す概略図である。

【図2】図1に示す電極巻回ユニットの斜視図である。

【図3】図2に示す電極巻回ユニットを構成する電極の平面図及び該電極巻回ユニットを展開した状態を示す側面図である。

【図4】本発明における粉体充填密度の測定法を説明するための概略図である。

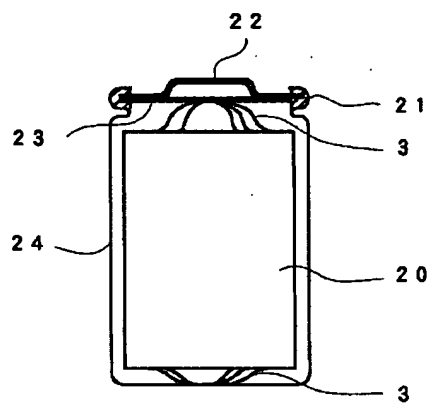
【符号の説明】

- 1 電極層
- 2 アルミニウム箔集電体
- 3 タブ
- 4 導電層
- 5 セパレーター
- 11 ガラス管
- 12 下蓋

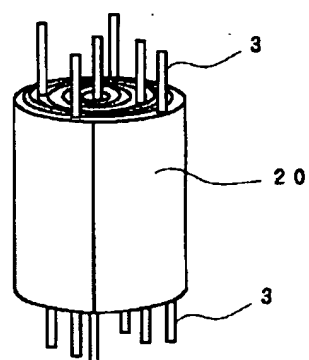
- 13 上蓋
- 20 電極巻回ユニット
- 21 絶縁ガスケット

- 22 キャップ
- 23 破裂板
- 24 外装缶

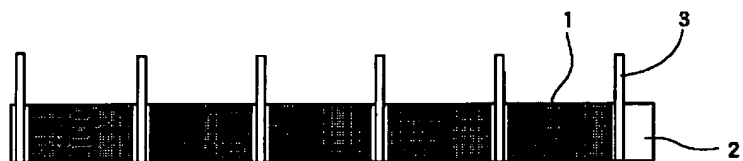
【図1】



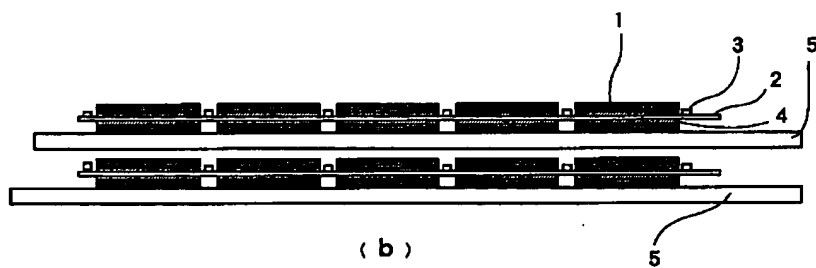
【図2】



【図3】



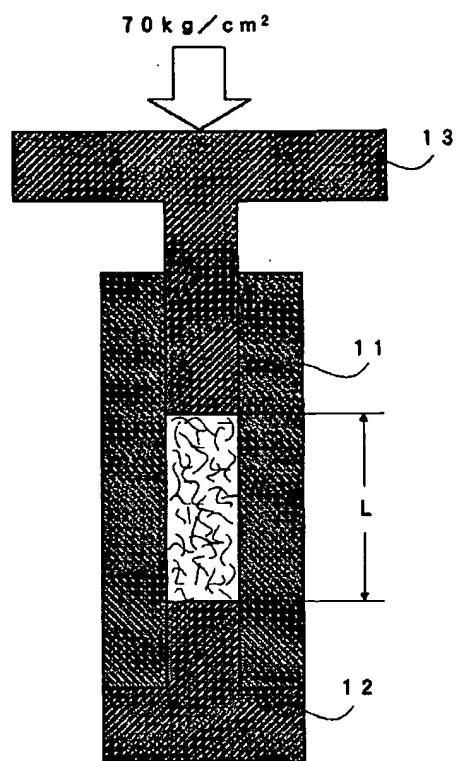
(a)



(b)

BEST AVAILABLE COPY

【図 4】



BEST AVAILABLE COPY